

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/072647 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 3/00**,
C08J 9/00, B60F 1/00, B63B 5/24, B64C 39/00 // C08K
3:00, 3:30, 3:32

64367 Mühlthal (DE). **BARTHEL, Thomas** [DE/DE];
Kleine Bach 24, 64646 Heppenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00337

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2003 (15.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) **Angaben zur Priorität**:
102 08 684.2 28. Februar 2002 (28.02.2002) DE
102 17 005.3 16. April 2002 (16.04.2002) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): RÖHM GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kirschenallee, 64293 Darmstadt (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIN, Peter** [DE/DE]; Waldstrasse 48e, 64319 Pfungstadt (DE).
GEYER, Werner [DE/DE]; Schlossgartenstrasse 4,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title**: POLYMETHACRYLIMIDE PLASTIC FOAM MATERIALS WITH REDUCED INFLAMMABILITY IN ADDITION TO A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung**: POLYMETHACRYLIMID-SCHAUMSTOFFE MIT VERMINDERTER ENTFLAMMBARKEIT SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to a composition for the production of poly(meth)acrylimide plastic foam materials with reduced inflammability, containing ammoniumpolyphosphate and/or zinc sulphide. The invention also relates to poly(meth)acrylimide moulding materials in addition to poly(meth)acrylimide plastic foams which can be obtained from the above-mentioned compositions and moulding materials. The invention also relates to methods for producing poly(meth)acrylimide plastic foams with reduced inflammability.

(57) **Zusammenfassung**: vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, die Ammoniumpolyphosphat und/oder Zinksulfid aufweisen. Darüber hinaus sind auch Poly(meth)acrylimid-Formmassen sowie aus den zuvor genannten Zusammensetzungen und Formmassen erhältliche Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit.



WO 03/072647 A1

Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit verminderter Entflammbarkeit sowie Verfahren zur Herstellung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, Polymethacrylimid-Formmassen, Polymethacrylimid-Schaumstoffe sowie Verfahren zur Herstellung der oben genannten Produkte.

Stand der Technik

Polymethacrylimid-Schaumstoffe sind seit langer Zeit bekannt und finden wegen ihrer ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und ihres geringen Gewichts eine breite Anwendung, insbesondere bei der Herstellung von Schichtwerkstoffen, Laminaten, Composites oder Schaumstoffverbundkörpern. Hierbei werden häufig Prepregs mit Kernwerkstoffen aus Polymethacrylimid verbunden.

Beispielsweise werden Prepregs im Flugzeugbau, im Schiffsbau aber auch in Gebäuden eingesetzt. Für viele dieser zahlreichen Anwendungen müssen sie brandschutztechnischen Anforderungen genügen, die in gesetzlichen Vorschriften und einer Reihe anderer Regelwerke niedergelegt sind.

Der Nachweis, daß die Schaumstoffe den brandschutztechnischen Anforderungen genügen, wird mit Hilfe einer Vielzahl unterschiedlicher Brandtests vorgenommen, welche üblicherweise auf die Verwendung des Schaumstoffes bzw. des diesen enthaltenden Verbundkörpers ausgerichtet sind. Im allgemeinen ist die Ausrüstung der Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit so genannten Flammenschutzmitteln notwendig, damit diese Prüfungen bestanden werden.

Weithin ist die Verwendung von chlor- oder bromhaltigen Verbindungen als Flammenschutzmittel bekannt. Diese Verbindungen werden häufig zusammen mit Antimonoxiden eingesetzt. Nachteilig ist hierbei jedoch, daß Polymethacrylimide, deren Entflammbarkeit hierdurch vermindert ist, äußerst schlecht recycelbar sind, da diese Halogenkohlenwasserstoffe kaum aus dem Polymer abgetrennt werden können und in Müllverbrennungsanlagen aus diesen Verbindungen Dioxine entstehen können.

Darüber hinaus werden im Brandfalle giftige Gase, wie beispielsweise HCl und HBr, gebildet. Aufgrund dieser Nachteile ist es allgemeines Ziel, chlorierte und bromierte Substanzen als Additive in Kunststoffen möglichst zu vermeiden.

Phosphorverbindungen sind eine weitere Substanzklasse von Flammenschutzmitteln, mit denen Polymethacrylimid-Schaumstoffe ausgerüstet werden. Nachteilig ist hierbei insbesondere, daß bei Brand eine sehr hohe Rauchgasdichte entsteht, die bei halogenhaltigen Flammenschutzmitteln ebenfalls auftritt. Aufgrund ihrer Giftigkeit gefährden diese Rauchgase einerseits Personen, die diese Gase einatmen, andererseits erschweren sie die Rettungsarbeiten.

Des weiteren wirken viele der als Flammenschutzmittel eingesetzten Phosphorverbindungen als Weichmacher. Diese unerwünschte Wirkung begrenzt die Menge der zugesetzten Phosphorverbindungen.

Darüber hinaus bestehen die bisher bekannten flammgeschützten Polymethacrylimid-Schaumstoffe nicht alle für bestimmte Anwendungen geforderten Brandschutznormen. So sind beispielsweise bekannte Schäume, die gemäß DE-OS 33 46 060, EPA0 146 892 oder US 4 576 971 erhalten werden, zwar selbstverlöschend, erfüllen jedoch nicht oder nur ungenügend den vertikalen Beflammungstest 60s gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) oder den Rauchgasdichtever Versuch gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 und zeigen hohe Wärmeentwicklungen gemäß FAR 25.853 (c). Hierbei ist insbesondere eine starke Abhängigkeit vom Raumgewicht des Prüfkörpers bemerkenswert. Schaumstoffe mit hohem Raumgewicht bestehen zwar unter Umständen den vertikalen Beflam-

mungstest 60s, zeigen aber sehr hohe Wärmeentwicklungen. Den Brandtest für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837 bestehen die zuvor genannten Materialien nicht.

Auch die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10052239.4 beschriebenen PMI-Schaumstoffe sind in Bezug auf ihre Flammbeständigkeit nicht ausreichend. Die dort aufgeführten Formulierungen mit expandierbarem Graphit führen zu Schaumstoffen, die zum einen eine zu hohe Wärmemenge während der Verbrennung freisetzen - die freigesetzte Wärmemenge entspricht dem zweifachen der nach FAR 25.853(c) erlaubten Menge - und zum anderen eine mangelhafte mechanische Stabilität im Vergleich zu marktüblichen PMI-Schaumstoffen aufweisen. Ferner kann der zum Flammschutz eingesetzte Blähgraphit nicht homogen in das Material eingebracht werden, da die Verwendung eines Dispergators die Blähgraphitpartikel zerkleinert und dadurch die Flammschutzwirkung deutlich reduziert (Es ist allgemein bekannt, daß die Blähwirkung von expandierbarem Graphit mit sinkender Partikelgröße abnimmt und dadurch die Flammschutzwirkung verschlechtert wird.) Die inhomogenen Schaumtafeln müssen manuell gerichtet werden, was jedoch durch Materialbruch zu einem sehr hohen Ausschuß führt, d.h. ~80 % der hergestellten Schaumtafeln sind nicht für Anwendungszwecke nutzbar.

Aufgabe

In Anbetracht des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Zusammensetzungen zur Herstellung von Polymethacrylimid-Schaumstoffen mit verminderter Entflammbarkeit, Polymethacrylimid-Formmassen sowie Polymethacrylimid-Schaumstoffe anzugeben, die eine geringe Rauchentwicklung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 sowie eine geringe Wärmeentwicklung gemäß FAR 25.853(c) zeigen. Des weiteren sollten die Schaumstoffe den vertikalen Beflammungstest 60s gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) bestehen.

Ein weiteres Problem lag darin, Polymethacrylimid-Schaumstoffe zu schaffen, die die Normen des Brandtests für Schienenfahrzeuge gemäß DIN 54837 erfüllen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand darin, Polymethacrylimid-Schaumstoffe mit geringer Entflammbarkeit zu schaffen, die verminderte Mengen an Phosphorverbindungen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen aufweisen.

Des weiteren lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen möglichst kostengünstigen Flammschutz für Polymethacrylimide und/oder Polymethacrylimid-Schaumstoffe anzugeben.

Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung, daß das zur Ausrüstung der Polymethacrylimide oder der Polymethacrylimid-Schaumstoffe verwendete Flammschutzmittel unter gesundheitlichen Aspekten möglichst unbedenklich sein sollte. Ferner sollten die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Schaumstoffe durch die Zusätze nicht negativ beeinflusst werden.

Lösung

Gelöst werden kann die oben genannte Aufgabe durch Schaumstoffe, die nach dem in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10113899.7 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Offengelegt wird dort ganz allgemein eine Möglichkeit, nicht lösliche Additive in nach dem Kammervverfahren hergestellte PMI-Schaumstoffe einzubringen. Die offengelegten Formulierungen bringen jedoch keinen anwendungstechnischen Nutzen.

Werden als Additive Ammoniumpolyphosphat oder Kombinationen aus Ammoniumpolyphosphat und Zinksulfid eingesetzt, so erhält man PMI-Schaumstoffe mit einer deutlich reduzierten Wärmeabstrahlung gemäß FAR 25.853(c). Die Menge an Ammoniumpolyphosphat alleine, die, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt wird, beträgt zwischen 0,1 und 350 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, bevorzugt zwischen 5 und 200 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat und ganz besonders bevorzugt zwischen 25 und 150 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat.

Die Menge an Zinksulfid alleine, die bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt wird, beträgt zwischen 0,1 – 20 Gew.-% Zinksulfid, bevorzugt zwischen 0,5 – 10 Gew.-% Zinksulfid und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 – 5 Gew.-% Zinksulfid

Wenn beide Substanzen als Mischung eingesetzt werden, beträgt der Gehalt an Ammoniumpolyphosphat 1 – 300 Gew.-% und an Zinksulfid 0,1 – 20 Gew.-% und bevorzugt 5 – 200 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat und an Zinksulfid 0,5 – 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 25 – 150 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat und bei Zinksulfid 1 – 5 Gew.-%.

Unter Ammoniumpolyphosphaten $(\text{NH}_4 \text{P} \text{O}_3)_n$, $n = 20$ bis ca. 1.000) versteht man die Kondensationsprodukte der entsprechenden Orthophosphate. Die

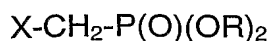
Verwendung dieser wasserunlöslichen Verbindungen als Flammschutzmittel für Anstriche, Kunstharze und Holz ist bekannt (Römpp, 10. Auflage, (1996), Ullmann, 4. Auflage (1979)).

Weitere Flammschutzmittel können gegebenenfalls einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Als weitere Flammschutzmittel können beispielsweise Phosphorverbindungen, wie beispielsweise Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, Phosphite oder Phosphate eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann neben Ammoniumpolyphosphat und Zinksulfid weitere Flammschutzmittel enthalten, um die Entflammbarkeit zusätzlich zu vermindern. Diese Flammschutzmittel sind in der Fachwelt weithin bekannt. Neben halogenhaltigen Flammschutzmitteln, die teilweise Antimonoxide enthalten, können auch phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt werden. Phosphorhaltige Verbindungen sind aufgrund der besseren Recyclbarkeit der Kunststoffe bevorzugt.

Zu den Phosphorverbindungen gehören unter anderem Phosphane, Phosphanoxide, Phosphoniumverbindungen, Phosphonate, Phosphite und/oder Phosphate. Diese Verbindungen können organischer und/oder anorganischer Natur sein, wobei Derivate dieser Verbindungen, wie beispielsweise Phosphorsäuremonoester, Phosphonsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Phosphonsäurediester und Phosphorsäuretriester sowie Polyphosphate umfaßt sind.

Bevorzugt sind Phosphorverbindungen der Formel (I)



(I),

worin R gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Methyl, Ethyl und Chlormethyl sind und X ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxygruppe oder eine Gruppe R^1O-CO- , worin R^1 Methyl, Ethyl oder Chlormethyl bedeutet, ist.

Beispiele für Phosphorverbindungen gemäß Formel (I) sind unter anderem Dimethylmethanphosphonat (DMMP), Diethylmethanphosphonat, Dimethylchlor-methanphosphonat, Diethylchlormethanphosphonat, Dimethylhydroxymethanphosphonat, Diethylhydroxymethanphosphonat, Methoxycarbonylmethanphosphonsäuredimethylester und Ethoxycarbonylmethanphosphonsäurediethylester.

Die Phosphorverbindungen können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Mischungen bevorzugt, die Phosphorverbindungen gemäß Formel (I) enthalten.

Diese Verbindungen können bis zu einem Anteil von 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt werden, um die Brandschutznormen zu erfüllen. In bevorzugten Ausführungsformen liegt der Anteil der Phosphorverbindungen im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Beim Einsatz zunehmender Mengen dieser Verbindungen können sich die sonstigen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe, wie beispielsweise die Druckfestigkeit, die Biegefestigkeit und die Wärmeformbeständigkeit, verschlechtern.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen sind polymerisierbare Mischungen, die zumindest ein, üblicherweise meist zwei oder mehr Monomere, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril, Treibmittel, mindestens einen Polymerisationsinitiator und Ammoniumpolyphosphat und/oder Zinksulfid sowie gege-

gebenenfalls weitere Flammenschutzmittel enthalten. Diese Zusammensetzungen werden zu Vorprodukten polymerisiert, aus denen durch Erwärmen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe entstehen.

Die in Klammern gesetzte Schreibweise soll ein optionales Merkmal kennzeichnen. So bedeutet beispielsweise (Meth)acryl Acryl, Methacryl und Mischungen aus beiden.

Die aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhältlichen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe weisen wiederkehrende Einheiten auf, die durch Formel (II) darstellbar sind,



R^1 und R^2 gleich oder verschieden Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Arylrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Vorzugsweise bilden Einheiten der Struktur (II) mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-% des Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffs.

Die Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Hartschaumstoffen ist an sich bekannt und beispielsweise in GB-PS 1 078 425, GB-PS 1 045 229, DE-PS 1 817 156 (= US-PS 3 627 711) oder DE-PS 27 26 259 (= US-PS 4 139 685) offenbart.

So können sich die Einheiten der Strukturformel (II) unter anderem beim Erhitzen auf 150 bis 250 °C aus benachbarten Einheiten der (Meth)acrylsäure und des (Meth)acrylnitrils durch eine cyclisierende Isomerisierungsreaktion bilden (vgl. DE-C 18 17 156, DE-C 27 26 259, EP-B 146 892). Üblicherweise wird zunächst ein Vorprodukt durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Radikalinitiators bei niedrigen Temperaturen, z. B. 30 bis 60 °C mit Nacherhitzung auf 60 bis 120 °C erzeugt, das dann durch Erhitzen auf ca. 180 bis 250 °C durch ein enthaltenes Treibmittel aufgeschäumt wird (siehe EP-B 356 714).

Hierzu kann beispielsweise zunächst ein Copolymerisat gebildet werden, welches (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril vorzugsweise in einem Molverhältnis zwischen 1 : 4 und 4 : 1 aufweist.

Darüber hinaus können diese Copolymerisate weitere Monomereinheiten enthalten, die sich beispielsweise aus Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere mit niedrigen Alkoholen mit 1 - 4 C-Atomen, Styrol, Maleinsäure oder deren Anhydrid, Itakonsäure oder deren Anhydrid, Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid ergeben. Der Anteil der Comonomeren, die sich nicht oder nur sehr schwer cyclisieren lassen, soll 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, nicht übersteigen.

Als weitere Monomere können in ebenfalls bekannter Weise geringe Mengen an Vernetzern, wie z. B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldiacrylat oder -dimethacrylat oder mehrwertige Metallsalze der Acryl- oder Methacrylsäure, wie Magnesium-Methacrylat vorteilhaft verwendet werden. Die Mengenanteile dieser Vernetzer liegen häufig im Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an polymerisierbaren Monomeren.

Des weiteren können Metallsalzzusätze verwendet werden. Hierzu gehören unter anderem die Acrylate oder Methacrylate der Erdalkalimetalle oder des Zinks. Bevorzugt sind Zn-, und Mg-(Meth)acrylat. Als Polymerisationsinitiatoren werden die an sich für die Polymerisation von (Meth)acrylaten üblichen verwandt, beispielsweise Azoverbindungen, wie Azodiisobutyronitril, sowie Peroxide, wie Dibenzoylperoxid oder Dilauroylperoxid, oder auch andere Peroxidverbindungen, wie beispielsweise t-Butylperoctanoat oder Perketale, wie auch gegebenenfalls Redoxinitiatoren (vgl. hierzu beispielsweise H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer, Heidelberg, 1967 oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, Seiten 286 ff, John Wiley & Sons, New York, 1978). Bevorzugt werden die Polymerisationsinitiatoren in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, eingesetzt.

Günstig kann es auch sein, Polymerisationsinitiatoren mit unterschiedlichen Zerfallseigenschaften bezüglich Zeit und Temperatur zu kombinieren. Gut geeignet ist z.B. die gleichzeitige Verwendung von tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperbenzoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat oder von tert.-Butylperbenzoat, 2,2-Azobisiso-2,4-dimethylvaleronitril, 2,2-Azobisisobutyronitril und Di-tert.-butylperoxid.

Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise über Varianten der Substanzpolymerisation, wie beispielsweise das so genannte Kammverfahren, ohne hierauf beschränkt zu sein.

Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts \overline{M}_w der Polymere ist vorzugsweise größer als 10^6 g/mol, insbesondere größer als 3×10^6 g/mol, ohne daß hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll.

Zum Aufschäumen des Copolymerisats während der Umwandlung in ein imidgruppenhaltiges Polymer dienen in bekannter Weise Treibmittel, die bei 150

bis 250 °C durch Zersetzung oder Verdampfung eine Gasphase bilden. Treibmittel mit Amidstruktur, wie Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, Formamid oder Monomethylformamid, setzen beim Zerfall Ammoniak oder Amine frei, die zur zusätzlichen Bildung von Imidgruppen beitragen können. Es können jedoch auch stickstofffreie Treibmittel wie Ameisensäure, Wasser oder einwertige aliphatische Alkohole mit 3 bis 8 C-Atomen, wie 1-Propanol, 2-Propanol, n-Butan-1-ol, n-Butan-2-ol, Isobutan-1-ol, Isobutan-2-ol, tert. Butanol, Pentanole und/oder Hexanole, verwendet werden. Die eingesetzte Treibmittelmenge richtet sich nach der gewünschten Schaumstoffdichte, wobei die Treibmittel im Reaktionsansatz üblicherweise in Mengen von ca. 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomere, verwendet werden.

Des weiteren können die Vorprodukte übliche Zusatzstoffe enthalten. Hierzu gehören unter anderem Antistatika, Antioxidantien, Entformungsmittel, Schmiermittel, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Fließverbesserungsmittel, Füllstoffe, Lichtstabilisatoren und organische Phosphorverbindungen, wie Phosphite oder Phosphonate, Pigmente, Trennmittel, Verwitterungsschutzmittel und Weichmacher.

Leitfähige Partikel, die eine elektrostatische Aufladung der Schaumstoffe verhindern, sind eine weitere Klasse von bevorzugten Zusatzstoffen. Hierzu gehören unter anderem Metall- und Rußpartikel, die auch als Fasern vorliegen können, mit einer Größe im Bereich von 10 nm und 10 µm, wie dies in EP 0 356 714 A1 beschrieben ist.

Darüber hinaus sind Antiabsetzmittel bevorzugte Zusatzstoffe, da diese Stoffe die Zusammensetzungen zur Herstellung von Polyacrylimid-Schaumstoffen wirkungsvoll stabilisieren. Hierzu gehören unter anderem Ruße, beispielsweise KB EC-600 JD von Akzo Nobel, und Aerosile, beispielsweise Aerosil 200 von De-

gussa AG, oder Verdickungsmittel auf Polymerbasis, wie beispielsweise hochmolekulares Polymethylmethacrylat.

Ein erfindungsgemäßer Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man eine Mischung bestehend aus

- (A) 20 - 60 Gew.-% (Meth)acrylnitril,
40 - 80 Gew.-% (Meth)acrylsäure und
0 - 20 Gew.-% weitere vinyllisch ungesättigte Monomere, wobei die Bestandteile der Komponenten (A) 100 Gew.-% ergeben;
- (B) 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Treibmittels;
- (C) 1 - 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), Ammoniumpolyphosphat und/oder Zinksulfid.
- (D) 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), eines Polymerisationsinitiators;
- (E) 0 - 200 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (A), üblichen Zusatzstoffen

zu einer Platte polymerisiert und anschließend diese Polymerisatplatte bei Temperaturen von 150 bis 250 °C schäumt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Poly(meth)acrylimid-Formmassen mit verminderter Entflammbarkeit, die Ammoniumpolyphosphat und/oder Zinksulfid enthalten. Diese thermoplastisch verarbeitbaren Formmassen weisen Poly(meth)acrylimide mit hoher Wärmeformbeständigkeit auf, welche beispielsweise durch Umsetzung von Polymethylmethacrylat oder dessen Copolymeren mit primären Aminen erhalten werden können. Stellvertretend für

die Vielzahl an Beispielen für diese polymeranaloge Imidierung seien genannt: US 4 246 374, EP 216 505 A2, EP 860 821. Hohe Wärmeformbeständigkeit läßt sich hierbei entweder durch Einsatz von Arylaminen (JP 05222119 A2) oder durch die Verwendung von speziellen Comonomeren erreichen (EP 561 230 A2, EP 577 002 A1). All diese Reaktionen ergeben feste Polymere, die zum Erhalt eines Schaums in einem separaten zweiten Schritt aufgeschäumt werden können, wobei hierfür in der Fachwelt geeignete Techniken bekannt sind.

Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimid-Formmassen enthalten als wesentlichen Bestandteil flammhemmenden Ammoniumpolyphosphat und/oder Zinksulfid. Vorzugsweise wird dieser Bestandteil in den zuvor dargelegten Mengen eingesetzt.

Darüber hinaus können diese Formmassen die zuvor genannten, optionalen Zusatzstoffe aufweisen. Ihre Ausrüstung mit Ammoniumpolyphosphat und/oder Zinksulfid kann vor, während oder nach der Polymerisation oder der Imidierung mit bekannten Verfahren erfolgen.

Wie zuvor erwähnt, können diese Formmassen mit Hilfe von bekannten Techniken geschäumt werden. Hierzu können unter anderem die zuvor genannten Treibmittel eingesetzt werden, die beispielsweise zu den Formmassen durch Compoundieren hinzu gegeben werden können.

Erfindungsgemäße Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe können mit Deckschichten versehen werden, um beispielsweise die Festigkeit zu erhöhen. Darüber hinaus sind Schichtwerkstoffe bekannt, die allein durch Wahl des Deckmaterials einen gewissen Flammschutz bieten. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kann der Brandschutz der durch Verwendung dieser Verbundwerkstoffe erzielt wird, deutlich verbessert werden.

Als Deckschicht kann jedes bekannte flächige Gebilde eingesetzt werden, das bei den zur Herstellung der Verbundstruktur notwendigen Verarbeitungsparametern, wie Druck und Temperatur, stabil ist. Hierzu gehören u.a. beispielsweise Folien und/oder Bleche die Polypropylen, Polyester, Polyether, Polyamid, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, durch Härtung von Reaktionsharzen, wie beispielsweise Epoxidharze (EP-Harze), Methacrylatharze (MA-Harze), ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), Isocyanatharze und Phenacrylatharze (PHA-Harze), Bismaleinimidharze und Phenolharze, erhaltene Kunststoffe, und/oder Metalle, wie beispielsweise Aluminium, enthalten. Bevorzugt können des weiteren Matten oder Bahnen als Deckschicht verwendet werden, die Glasfasern, Kohlefasern und/oder Aramidfasern umfassen, wobei als Deckschicht auch Bahnen eingesetzt werden können, die einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen.

Diese faserhaltigen Bahnen können unter anderem als Prepregs auf die Schaumstoffe aufgebracht werden. Dies sind mit härtbaren Kunststoffen vorimprägnierte Fasermatten, meist Glasfasermatten oder Glasfilamentgewebe, die durch Warmpressen zu Formteilen oder Halbzeug verarbeitet werden können. Hierzu gehören u.a. sog. GMT und SMC.

Des weiteren sind auch kohlefaserverstärkte Kunststoffe bekannt, die als Deckschichten besonders geeignet sind.

Vorzugsweise liegt die Dicke der Deckschicht im Bereich von 0,1 bis 100 mm, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 10 mm.

Zur Verbesserung der Haftung kann auch ein Klebstoff eingesetzt werden. Je nach Material der Deckschicht ist dies jedoch nicht notwendig.

Die erfindungsgemäßen Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffe und insbesondere die diese Schaumstoffe enthaltenden Schichtwerkstoffe können beispielsweise

im Flugzeugbau und zum Bau von Schiffen oder Schienenfahrzeugen eingesetzt werden.

Die so hergestellten Schaumstoffe bestehen ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AIM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AIM 3.0005. Entgegen den mit Blähgraphit gefüllten Systemen ist eine homogene Partikelverteilung möglich, so daß diese Schaumplatten nach den allgemein bekannten Möglichkeiten in Bezug auf die marktüblichen PMI-Schaumstoffe verarbeitbar sind.

Beispiele:

Beispiel 1

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 400 g (4,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt. (Vertrieb: E. und P. Würtz GmbH & Co. KG, Industriegebiet, In der Weide 13+18, 55411 Bingen, Sponsheim.)

Als Flammenschutzmittel wurden dem Gemisch 10.000 g (100,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. und 125 g (1,25 Gew.-Teile) Flameblock 10.0R (Zinksulfid) der Firma Sachtleben hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 19,25 h bei 42°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer poly-

merisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 180°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 72 kg/m³ auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 79 \text{ kWmin/m}^2$ bzw $HRR = 75 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichtepprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AITM 3.0005.

Beispiel 2

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 400 g (4,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammschutzmittel wurden dem Gemisch 10.000 g (100,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. und 250 g (2,5 Gew.-Teile) Flameblock 10.0R (Zinksulfid) der Firma Sachtleben hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 20 h bei 42°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 180°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m^3 auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $\text{HR} = 94 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $\text{HRR} = 80 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AITM 3.0005.

Beispiel 3

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 500 g (5,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammenschutzmittel wurden dem Gemisch 10.000 g (100,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. und 375 g (3,75 Gew.-Teile) Flameblock 10.0R (Zinksulfid) der Firma Sachtleben hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 19,5 h bei 45°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe $50 \times 50 \text{ cm}$ und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 180°C .

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 78 kg/m^3 auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $\text{HR} = 75 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $\text{HRR} = 78 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AITM 3.0005.

Beispiel 4

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 500 g (5,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammenschutzmittel wurden dem Gemisch 7500 g (75,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. und 125 g (1,25 Gew.-Teile) Flameblock 10.0R (Zinksulfid) der Firma Sachtleben hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 22,5 h bei 46°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 180°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 76 kg/m³ auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 108 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $HRR = 112 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflam-

mungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AIMT 3.0005.

Beispiel 5

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 500 g (5,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammschutzmittel wurden dem Gemisch 7500 g (75,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. und 375 g (3,75 Gew.-Teile) Flameblock 10.0R (Zinksulfid) der Firma Sachtleben hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 22,5 h bei 46°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 180°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 79 kg/m³ auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 113 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $HRR = 103 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AIMT 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AIMT 3.0005.

Beispiel 6

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 500 g (5,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammenschutzmittel wurden dem Gemisch 6250 g (62,5 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. und 125 g (1,25 Gew.-Teile) Flameblock 10.0R (Zinksulfid) der Firma Sachtleben hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 17,5 h bei 42°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 181°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 77 kg/m³ auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 116 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $HRR = 113 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AITM 3.0005.

Beispiel 7

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Ge-

wichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 500 g (5,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammenschutzmittel wurden dem Gemisch 10.000 g (100,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 19,5 h bei 50°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 185°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 66 kg/m³ auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 84 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $HRR = 82 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AITM 3.0005.

Beispiel 8

Zu einem Gemisch aus 5000 g Methacrylsäure (50,0 Gew.-Teile) und 5000 g Methacrylnitril (50,0 Gew.-Teile) wurden als Treibmittel 1000 g (10,0 Gewichtsteile) Isopropanol zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,6 g (0,036 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethyl-hexanoat, 10 g (0,10 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 500 g (5,0 Gew.-Teile) Degalan BM 310 (hochmolekulares Polymethylmethacrylat), 0,5 g (0,005 Gew.-Teile) Benzochinon und 32,0 g (0,32 Gew.-Teile) PAT 1037 als Trennmittel hinzugefügt.

Als Flammenschutzmittel wurden dem Gemisch 5.000 g (50,0 Gew.-Teile) APP2 (Ammoniumpolyphosphat) der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. hinzugefügt. Das Gemisch wurde bis zur Homogenisierung gerührt und anschließend bei 65 h bei 45°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 1,85 cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 196°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 69 kg/m³ auf. Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 112 \text{ kWmin/m}^2$ bzw. $HRR = 112 \text{ Kw/m}^2$.

Der so hergestellte Schaumstoff besteht ferner die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007, die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i) und die Toxizitätsanforderung gemäß AITM 3.0005.

Vergleichsbeispiel 1

Ein Schaumstoff mit einem Raumgewicht von 71 kg/m³ wurde gemäß DE 33 46 060 hergestellt, wobei 10 Gew.-Teile DMMP als Flammenschutzmittel eingesetzt wurden.

Hierzu wurden einer Mischung aus gleichen Mol-Teilen an 5620g (56,2 Gewichtsteile) Methacrylsäure und 4380g (43,8 Gewichtsteile) Methacrylnitril 140g (1,4 Gewichtsteile) Formamid und 135g (1,35 Gewichtsteile) Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g (0,100 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 4,0g (0,0400 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,0g (0,0300 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10,0g (0,1000 Gew.-Teile) Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigefügt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g (10,00 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammenschutzmittel zugefügt. Schließlich enthielt die Mischung 20g (0,20 Gew.-Teile) Trennmittel (MoldWiz) und 70g (0,70 Gew.-Teile) ZnO.

Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 215°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 71 kg/m³ auf.

Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug $HR = 211 \text{ kW/min/m}^2$ bzw. $HRR = 243 \text{ Kw/m}^2$. Der so hergestellte Schaumstoff besteht außerdem nicht die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 und auch nicht die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i)

Vergleichsbeispiel 2

Hierzu wurden einer Mischung an 5700g (57,0 Gewichtsteile) Methacrylsäure und 4300g (43,0 Gewichtsteile) Methacrylnitril 140g (1,4 Gewichtsteile) Forma-

mid und 135g (1,35 Gewichtsteile) Wasser als Treibmittel zugesetzt. Des weiteren wurden der Mischung 10,0g (0,100 Gew.-Teile) tert.-Butylperbenzoat, 4,0g (0,040 Gew.-Teile) tert.-Butylperpivalat, 3,0g (0,030 Gew.-Teile) tert.-Butylper-2-ethylhexanoat und 10g (0,100 Gew.-Teile) Cumylperneodecanoat als Initiatoren beigelegt. Darüber hinaus wurden dem Gemisch 1000g (10,00 Gew.-Teile) Dimethylmethanphosphonat (DMMP) als Flammschutzmittel zugelegt. Schließlich enthielt die Mischung 15g (0,15 Gew.-Teile) Trennmittel (PAT 1037) und 70g (0,70 Gew.-Teile) ZnO.

Diese Mischung wurde 92h bei 40°C in einer aus zwei Glasplatten der Größe 50x50cm und einer 2,2cm dicken Randabdichtung gebildeten Kammer polymerisiert. Anschließend wurde das Polymerisat zur Endpolymerisation 17,25h einem von 40°C bis 115°C reichenden Temperprogramm unterworfen. Die darauffolgende Schäumung erfolgte 2h bei 220°C.

Der so erhaltene Schaumstoff wies ein Raumgewicht von 51 kg/m³ auf.

Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug HR = 118 kWmin/m² bzw. HRR = 177 Kw/m². Der so hergestellte Schaumstoff besteht außerdem nicht die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007 und auch nicht die Anforderung des vertikalen Beflammungstests gemäß FAR 25.853 (a)(1)(i)

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde im Wesentlichen verfahren, wie im Fall des Vergleichsbeispiel 1, außer das die Schäumung bei 210°C erfolgte und das Raumgewicht des erhaltenen Schaumes daraufhin 110 kg/m³ betrug.

Die Wärmefreisetzung gemäß FAR 25.853(c) betrug HR = 267 kWmin/m² bzw. HRR = 277 Kw/m². Der so hergestellte Schaumstoff besteht außerdem nicht die Rauchgasdichteprüfung gemäß FAR 25.853 (c), AITM 2.0007.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zusammensetzung zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen und Formmassen mit verminderter Entflammbarkeit,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung Ammoniumpolyphosphat enthält.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 1 bis 300 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 5 bis 200 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 25 bis 150 Gew--% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.
5. Zusammensetzung zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen und Formmassen mit verminderter Entflammbarkeit,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung Zinksulfid aufweist.
6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 0,1 bis 20 Gew.-% Zinksulfid, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 0,5 bis 10 Gew.-% Zinksulfid, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 1 bis 5 Gew.-% Zinksulfid, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.

9. Zusammensetzung zur Herstellung von Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffen und Formmassen mit verminderter Entflammbarkeit,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung Zinksulfid und Ammoniumpolyphosphat enthält.

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 0,1 bis 20 Gew.-% Zinksulfid und 1 bis 300 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.

11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 0,5 bis 10 Gew.-% Zinksulfid und 5 bis 200 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält..

12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung 1 bis 5 Gew.-% Zinksulfid und 25 bis 150 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, enthält.

13. Zusammensetzung gemäß der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzungen weitere Flammenschutzmittel enthalten.
14. Zusammensetzung gemäß Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet,

daß das weitere Flammenschutzmittel eine Phosphorverbindung ist.
15. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Phosphorverbindung aus Phosphanen, Phosphanoxiden, Phosphoniumverbindungen, Phosphonaten, Phosphiten und/oder Phosphaten ausgewählt ist.

16. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Phosphorverbindung Dimetylmethanphosphonat verwendet wird.
17. Zusammensetzung gemäß Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Phosphorverbindung Recorcinol-bis-diphenylphosphat verwendet wird.
18. Zusammensetzung gemäß einem Ansprüche 1-17,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Zusammensetzung ein Antiabsetzmittel enthält.

19. Zusammensetzung gemäß Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Antiabsetzmittel ein hochmolekulares Polymethylmethacrylat verwendet wird.
20. Zusammensetzung gemäß Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Antiabsetzmittel ein Aerosil verwendet wird.
21. Zusammensetzung gemäß Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Antiabsetzmittel Ruß verwendet wird.
22. Zusammensetzung gemäß einem Ansprüche 1-21,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Treibmittel ein aliphatischer Alkohol mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, Harnstoff, Monomethyl- oder N,N'-Dimethylharnstoff, oder Formamid eingesetzt wird.

23. Formkörper herstellbar aus einer Formmasse gemäß einem Ansprüche 1-21.
24. Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff, erhältlich durch Polymerisieren und Schäumen einer Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21.
25. Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff, erhältlich durch Schäumen einer Formmasse gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21.
26. Schichtwerkstoff, enthaltend eine Schicht eines Poly(meth)acrylimid-Schaumstoffes gemäß Anspruch 24 oder 25.
27. Automobil, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche besteht.
28. Schienenfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche besteht.
29. Wasserfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche besteht.

30. Luftfahrzeug, dadurch gekennzeichnet, dass es ganz oder teilweise aus einem Poly(meth)acrylimid-Schaumstoff gemäß einem der vorstehenden Ansprüche besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/00 C08J9/00 B60F1/00 B63B5/24 B64C39/00
 //(C08K3/00, 3:30, 3:32)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08J B60F B63B B64C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 146 892 A (ROEHM GMBH) 3 July 1985 (1985-07-03) claims 1-11	1-30
X	EP 0 771 841 A (HOECHST AG) 7 May 1997 (1997-05-07) claims 1-5	1-4
X	EP 0 989 160 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 29 March 2000 (2000-03-29) claims 1-6	5-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2003

Date of mailing of the international search report

02/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00337

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0146892	A	03-07-1985	DE	3346060 A1	04-07-1985
			CA	1238150 A1	14-06-1988
			DE	3462405 D1	02-04-1987
			EP	0146892 A2	03-07-1985
			JP	1792191 C	14-10-1993
			JP	5001294 B	07-01-1993
			JP	60155244 A	15-08-1985
			US	4576971 A	18-03-1986
EP 0771841	A	07-05-1997	DE	19541037 A1	07-05-1997
			DE	59602078 D1	08-07-1999
			EP	0771841 A1	07-05-1997
			JP	9217003 A	19-08-1997
			US	5776992 A	07-07-1998
EP 0989160	A	29-03-2000	DE	19843595 A1	20-04-2000
			EP	0989160 A1	29-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/00337

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K3/00 C08J9/00 B60F1/00 B63B5/24 B64C39/00
 //(C08K3/00, 3:30, 3:32)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08J B60F B63B B64C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 146 892 A (ROEHM GMBH) 3. Juli 1985 (1985-07-03) Ansprüche 1-11	1-30
X	EP 0 771 841 A (HOECHST AG) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Ansprüche 1-5	1-4
X	EP 0 989 160 A (METALLGESELLSCHAFT AG) 29. März 2000 (2000-03-29) Ansprüche 1-6	5-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentezeichen

PCT/EP 03/00337

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0146892	A	03-07-1985	DE 3346060 A1	04-07-1985
			CA 1238150 A1	14-06-1988
			DE 3462405 D1	02-04-1987
			EP 0146892 A2	03-07-1985
			JP 1792191 C	14-10-1993
			JP 5001294 B	07-01-1993
			JP 60155244 A	15-08-1985
			US 4576971 A	18-03-1986
EP 0771841	A	07-05-1997	DE 19541037 A1	07-05-1997
			DE 59602078 D1	08-07-1999
			EP 0771841 A1	07-05-1997
			JP 9217003 A	19-08-1997
			US 5776992 A	07-07-1998
EP 0989160	A	29-03-2000	DE 19843595 A1	20-04-2000
			EP 0989160 A1	29-03-2000